

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269263

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C08G 65/24		C08G 65/24	
65/32		65/32	
C08L 71/00		C08L 71/00	A
			Y
H01B 1/12		H01B 1/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-75409	(71) 出願人	000108993 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月24日	(72) 発明者	三浦 克人 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内
		(72) 発明者	柳田 政徳 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内
		(72) 発明者	肥後橋 弘喜 兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル共重合体および架橋高分子固体電解質

(57) 【要約】

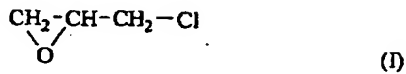
【課題】 加工性、成形性、機械的強度、柔軟性及耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている架橋高分子固体電解質を得る。

【解決手段】 エピクロロヒドリンから誘導される繰り返し単位5～40モル%、エチレンオキシドから誘導される繰り返し単位95～60モル%、更に架橋が可能な反応性オキシラン化合物から誘導される繰り返し単位0.001～15モル%を有してなり、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル共重合体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 式 (I) :

【化1】



で示される単量体から誘導される繰り返し単位4~40モル%、(B) 式 (II) :

【化2】



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95~59モル%、および (C) 架橋成分として、式 (III-1) または式 (III-2) :

【化3】

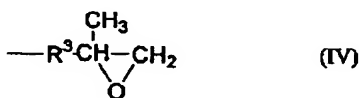


【化4】



【式中、 R^1 および R^2 は、エチレン性不飽和基を含有する置換基、反応性ケイ素基を含有する置換基または式 (IV) :

【化5】



で示される末端にエポキシ基を含有する置換基 (R^3 は炭素、酸素、および水素原子から選ばれた原子から成る二価の有機残基である。) である。】で示される単量体から誘導される繰り返し単位0.001~15モル%を有してなり、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^6$ の範囲内であるポリエーテル共重合体。

【請求項2】 重量平均分子量が $10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内である請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

【請求項3】 繰り返し単位 (A) が9~30モル%、繰り返し単位 (B) が90~69モル%、繰り返し単位 (C) が0.01~10モル%からなる請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

【請求項4】 繰り返し単位 (C) を形成する単量体が、アリルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、またはクロトン酸グリシジルから得られる架橋成分である請求項1~3のいずれかに記載のポリエーテル共重合体。

【請求項5】 繰り返し単位 (C) を形成する単量体が、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グ

リシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ) ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ) ペンチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランから選ばれた化合物である請求項1~3のいずれかに記載のポリエーテル共重合体。

【請求項6】 繰り返し単位 (C) を形成する単量体が、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、カテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルから選ばれた化合物である請求項1~3のいずれかに記載のポリエーテル共重合体。

【請求項7】 請求項1~3のいずれかに記載のポリエーテル共重合体の架橋成分の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項8】 請求項4に記載のポリエーテル共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項9】 請求項5に記載のポリエーテル共重合体の反応性ケイ素基の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項10】 請求項6に記載のポリエーテル共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用してなる架橋体。

【請求項11】 エチレン性不飽和基の反応性を利用した架橋が有機過酸化物およびアゾ化合物から選ばれたラジカル開始剤による架橋、または紫外線および電子線から選ばれた活性エネルギー線による架橋である請求項7または8に記載の架橋体。

【請求項12】 エチレン性不飽和基の反応性を利用した架橋が少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物とのヒドロシリル化反応による架橋である請求項7または8に記載の架橋体。

【請求項13】 側鎖エポキシ基の反応性を利用した架橋がポリアミン類または酸無水物類による架橋である請求項10に記載の架橋体。

【請求項14】 請求項7に記載のポリエーテル共重合体の架橋モノマー成分の反応性を利用して架橋した架橋体に、電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項15】 請求項8に記載のポリエーテル共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用して架橋した架橋体に、電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項16】 請求項9に記載のポリエーテル共重合体の反応性ケイ素基の反応性を利用して架橋した架橋体に、電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 17】 請求項 10 に記載のポリエーテル共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用して架橋した架橋体に、電解質塩化合物を混合して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 18】 請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエーテル共重合体および電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の架橋反応性基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 19】 請求項 4 に記載のポリエーテル共重合体および電解質塩化合物の混合物を、該共重合体のエチレン性不飽和基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 20】 請求項 5 に記載のポリエーテル共重合体および電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の反応性ケイ素の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 21】 請求項 6 に記載のポリエーテル共重合体および電解質塩化合物の混合物を、該共重合体の側鎖エポキシ基の反応性を利用して架橋して得られる架橋高分子固体電解質。

【請求項 22】 電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X^1 SO_3^-$ 、 $[(X^1 SO_2)(X^2 SO_2)N]^-$ 、 $[(X^1 SO_2)(X^2 SO_2)(X^3 SO_2)C]^-$ 、および $[(X^1 SO_2)(X^2 SO_2)YC]^-$ (但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、および Y は電子吸引性基である。) から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項 14～21 のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 23】 X^1 、 X^2 、および X^3 は各々独立して炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基または炭素数 6～20 のパーフルオロアリール基であり、Y がニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、またはシアノ基である請求項 22 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 24】 金属陽イオンが Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、および Ba から選ばれた金属の陽イオンである請求項 22 または 23 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 25】 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項 22 または 23 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 26】 金属陽イオンが Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、および Ag から選ばれた金属の陽イオ

ンである請求項 22 または 23 に記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 27】 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体の配合割合がモル比 (電解質塩化合物のモル数) / (ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数) の値が 0.0001～5 である請求項 14～26 のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質。

【請求項 28】 請求項 14～27 のいずれかに記載の架橋高分子固体電解質を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は架橋が可能なポリエーテル共重合体、該共重合体の架橋体および架橋された高分子固体電解質に関する。本発明は、特に電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC (エレクトロクロミック) 素子等の電気化学デバイス用材料、ゴムやプラスチック等の帯電防止剤として好適な架橋高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、デバイスの実装、加工性に問題があること、また電解液を含浸させるセパレータを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその開発が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

【0003】 例えばエピクロロヒドリン系ゴムに特定のアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みは既に提案されているが (Effect of some factors on conductivities of polymer ionic conductors, Chen Li-quan 他, Wuli Xuebao, 36 巻 1 号 60-66 頁 (1987))、なお改善されたイオン伝導性が求められていた。エピクロロヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平 2-235957 号公報に提案されているが、機械的特性、イオン伝導性とにより優れたものが求められている。高分子固体電解質を広くデバイスに応用させるにあたっては素子の導通や破損を防ぐため、十分な機械的強度と柔軟性を有することが望まれている。

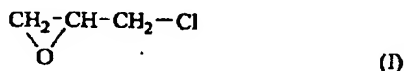
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、エピクロ

ロヒドリンとエチレンオキシドに、更に架橋が可能なオキシラン化合物を組み合わせた共重合体を用いると、架橋する前または後に電解質塩化合物を配合することによって、イオン伝導性に優れ、かつ高温下でも塑性変形または流動性のない固体電解質が得られることを見いだしたものである。

【0005】本発明は、(A)式(I)：

【化6】



で示される単量体から誘導される繰り返し単位4～40モル%、(B)式(II)：

【化7】



で示される単量体から誘導される繰り返し単位95～59モル%、および(C)架橋成分として、式(III-1)または式(III-2)：

【化8】

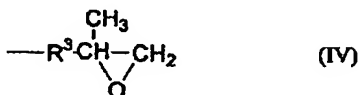


【化9】



【式中、R¹およびR²は、エチレン性不飽和基を含有する置換基、反応性ケイ素基を含有する置換基または式(IV)：

【化10】

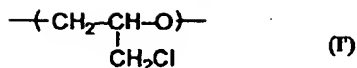


で示される末端にエポキシ基を含有する置換基(R³は炭素、酸素、および水素原子から選ばれた原子から成る二価の有機残基である。)である。】で示される単量体から誘導される繰り返し単位0.001～15モル%を有してなり、重量平均分子量が10⁴～10⁷の範囲内であるポリエーテル共重合体を提供する。

【0006】本発明は、(1)該共重合体の反応性を利用して架橋した架橋体、(2)該共重合体(未架橋重合体)に電解質塩化合物を混合して得られる高分子固体電解質、(3)該共重合体の反応性を利用して得られる該共重合体の架橋体と電解質塩化合物からなる架橋高分子固体電解質、および(4)該架橋高分子固体電解質を用いた電池も提供する。

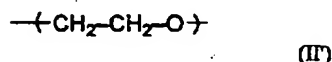
【0007】本発明の共重合体は、(A)式(I)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化11】



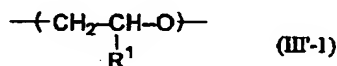
(B)式(II)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化12】



および(C)式(III-1)または式(III-2)の単量体から誘導された繰り返し単位：

【化13】

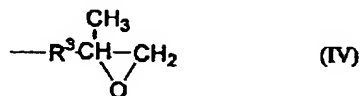


【化14】



【式中、R¹およびR²は、エチレン性不飽和基を含有する置換基、反応性ケイ素基を含有する置換基または式(IV)：

【化15】



で示される末端にエポキシ基を含有する置換基(R³は炭素、酸素、および水素原子から選ばれた原子から成る二価の有機残基である。)である。】を有する。

【0008】本発明のポリエーテル共重合体を得るための重合法はエチレンオキサイド部分の開環反応により共重合体を得る重合法であり、本出願人の特開昭62-169823号公報および特開平7-324129号公報に記載されている。即ち、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下または不存在下、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによって得られる。なかでも、両末端にのみエポキシ基を有するオキシラン化合物を用いる場合には、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒を用いると置換基即ちメチル基を含まないエポキシ基のみが重合反応に使われ、メチル基を有するエポキシ基は全く反応せずにポリマー中に残る。重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

【0009】本発明で架橋体の原料となるポリエーテル共重合体は、繰り返し単位(A)が4～40モル%、繰り返し単位(B)が95～59モル%、および繰り返し単位(C)が0.001～15モル%のものが用いられる。繰り返し単位(A)5～35モル%、特に9～30モル%、繰り返し単位(B)64～94モル%、特に6

9~90モル%および繰返し単位(C) 0.01~10モル%、特に0.1~10モル%が好ましい。

【0010】繰返し単位(B)が95モル%を越えるとオキシエチレン鎖の結晶化を招き、キャリアイオンの拡散移動が低下して、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。また、繰返し単位(B)が59モル%よりも少ない場合にはガラス転移温度の上昇を招き、塩の解離能が低下し、イオン伝導度が低下する。

【0011】一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることおよびガラス転移温度を下げることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の組成の最適バランスで、イオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。

【0012】一方、架橋モノマー成分(繰返し単位(C)を形成する単量体)のモル比が15モル%より大になるとイオン伝導度は大幅に下がり、また、フィルムにしたときに柔軟性がなくなり、加工性、成形性に問題が起こる。

【0013】本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合、ランダム共重合何れの共重合タイプでも良い。ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。

【0014】またポリエーテル共重合体の分子量は良好な加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには重量平均分子量が $10^4 \sim 10^6$ の範囲である。より好ましくは $10^4 \sim 5 \times 10^5$ の範囲内のものが適する。重量平均分子量が 10^4 より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また 10^6 を越えると加工性、成形性に問題を生ずる。

【0015】繰返し単位(A)はエピクロロヒドリンから誘導される。繰返し単位(B)はエチレンオキシドから誘導される。繰返し単位(C)を形成する単量体は、エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物、反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物または両末端にエポキシ基を含有するオキシラン化合物である。両末端にエポキシ基を含有するオキシラン化合物の場合には、式(III-1)の単量体のR'は、式(IV)で表され、R'は炭素、酸素、および水素原子から選ばれた原子から成る有機残基である。

【0016】エチレン性不飽和基を有する単量体は、式(III-a)：

【化16】



[式中、R⁴はエチレン性不飽和を有する基である。]で示されるオキシラン化合物が好ましい。

【0017】エチレン性不飽和基を含有するオキシラン化合物としては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、1~12個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテルが用いられる。好ましくは、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルがある。

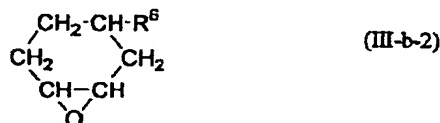
【0018】繰返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、式(III-b-1)：

【化17】



[式中、R⁵は反応性ケイ素含有基である。]または式(III-b-2)：

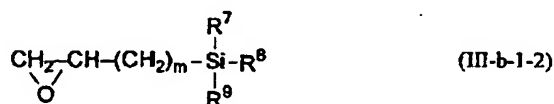
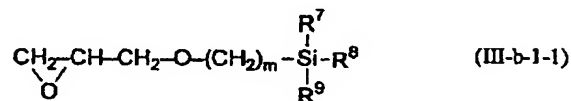
【化18】



[式中、R⁶は反応性ケイ素含有基である。]で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物であることが好ましい。

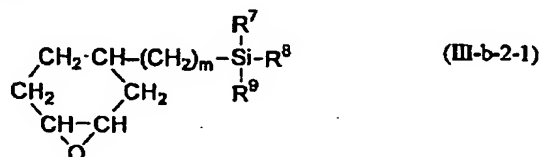
【0019】式(III-b-1)で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物は、好ましくは式(III-b-1-1)および式(III-b-1-2)で示される化合物である。

【化19】



【0020】式(III-b-2)で示される反応性ケイ素基を含有するオキシラン化合物は、好ましくは式(III-b-2-1)で示される化合物である。

【化20】



【0021】式(I I I -b-1-1)、式(I I I -b-1-2)および式(I I I -b-2-1)においてR'、R'、R'は各々同一であっても、異なっているもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。mは1~6の整数を表す。

【0022】式(III-b-1-1)で表されるモノマーには、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0023】式(III-b-1-2)で表されるモノマーには、3-(1, 2-エポキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1, 2-エポキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(1, 2-エポキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、4-(1, 2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、4-(1, 2-エポキシ)ブチルメチルジメトキシシラン、5-(1, 2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、5-(1, 2-エポキシ)ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(1, 2-エポキシ)ヘキシルトリメトキシシラン、6-(1, 2-エポキシ)ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

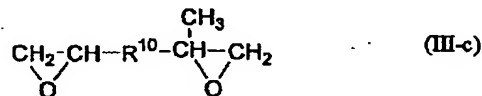
【0024】式（III-b-2-1）で表されるモノ

マーには、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、1-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0025】これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、および2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【００２６】繰り返し単位（Ｃ）を形成する両端にエポキシ基を有する単量体は、式（ⅠⅠⅠ－ｃ）：

20 【化21】



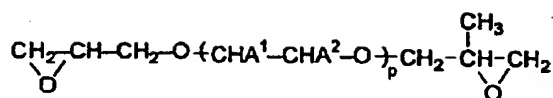
〔式中、 R^{10} は、二価の有機基である。〕で示されることが好ましい。 R^{10} は、水素、炭素、酸素から選ばれた元素よりなる有機基であることが好ましい。

【0027】式(III-c)における R^{10} 基が、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CHA}^1-\text{CHA}^2-\text{O})_p-\text{CH}_2-$ 、
 $(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{Ph}-\text{OCH}_2-$

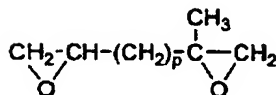
[式中、A¹およびA²は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、pは0～12の数である。]であることが好ましい。

【0028】両末端にエポキシ基を有する単量体は、次式（I I I - c - 1）、（I I I - c - 2）および（I I I - c - 3）で示される化合物であることが好ましい。

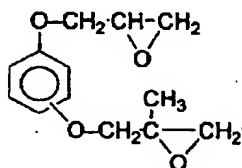
【化 2 2】



(III-c-1)



(III-c-2)



(III-c-3)

上記(III-c-1)、(III-c-2)および(III-c-3)において、A¹、A²は水素原子またはメチル基であり、pは0~12の数を表す。

【0029】式(III-c-1)で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、およびジエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

【0030】式(III-c-2)で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、および2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。

【0031】式(III-c-3)で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、およびカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

【0032】その中でも2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、およびエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが特に好ましい。

【0033】本発明において用いられるエチレン性不飽和基を有する共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

【0034】有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されている

ものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ- η -イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。その添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

【0035】アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソプロチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル]-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピ

オンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。その添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

【0036】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋に適するモノマーは、アクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。

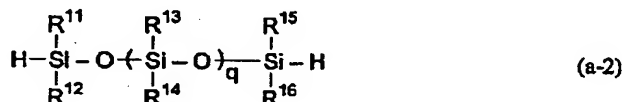
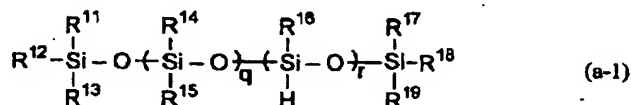
【0037】また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N'-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロイド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサ-

ントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

【0038】これらの架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタリクレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、N,N'- ω -フェニレンビスマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

【0039】エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する架橋剤としては、少なくとも2個の水素化ケ

イ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。ポリシロキサン化合物としては(a-1)式もしくは(a-2)式で表される線状ポリシロキサン化合物、または(a-3)式



【0041】但し、(a-1)式～(a-3)式に於いてR¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は水素原子または炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、qとrは整数を表す。r ≥ 2、q ≥ 0、2 ≤ q + r ≤ 300である。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

【0042】ポリシラン化合物としては(b-1)式で表される線状ポリシラン化合物が用いられる。

【化24】



但し、(b-1)式に於いてR²⁰、R²¹、R²²、R²³およびR²⁴は水素原子または炭素数1～12のアルキル基もしくはアルコキシ基を表し、sとtは整数を表す。t ≥ 2、s ≥ 0、2 ≤ s + t ≤ 100である。

【0043】ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

【0044】反応性ケイ素基含有の共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋で

で表される環状ポリシロキサン化合物がある。

【0040】

【化23】

きるが、反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

【0045】側鎖にエポキシ基含有の共重合体の架橋方法としてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジア

ミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。その添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。

【0046】酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。その添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、組成物全体の0.1~10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。その添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1~10重量%の範囲である。

【0047】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体または該共重合体の架橋体に可溶のものならば何でもよいが、以下に挙げるものが好ましい。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X^1SO_3^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)N]^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C]^-$ 、および $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、およびYは電子吸引性基である。更に好ましくは X^1 、 X^2 、および X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアリアル基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、またはシアノ基である。 R^3 、 R^4 、および R^5 は各々同一であつても、異なつていてもよい。

【0048】金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、CaおよびBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由であ

る。

【0049】本発明において、上記電解質塩化合物の使用量はポリエーテル共重合体の主鎖および側鎖を含めたエーテルの酸素原子の総モル数に対する割合、即ちモル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)の値は0.0001~5、好ましくは0.001~0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性および得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

【0050】本発明のポリエーテル共重合体、その架橋体、それ等から得られる架橋高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、通常用いられる方法を採用できる。即ち臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、およびホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

【0051】本発明の架橋高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常ポリエーテル共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合するか、もしくは溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去し、架橋するか、またはポリエーテル共重合体を架橋した後電解質塩化合物を機械的に混合するか、もしくは溶剤に溶解させて混合した後溶剤を除去するなどの方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、エチレングリコールジエチルエーテル等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが1~50重量%が好ましい。

【0052】エチレン性不飽和基を有する共重合体を、ラジカル開始剤を利用して架橋する場合10℃~200℃の温度条件下1分~20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃~150℃の温度条件下0.1秒~1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃~180℃の温度条件下10分~10時間で架橋反応が終了する。

【0053】反応性ケイ素基を有する共重合体の架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水または温水浴に通すか、またはスチーム雰囲気にさらす事で架橋する事もできる。エポキシ基を有する共重合体の架橋反応にポリアミンまたは酸無水物を利用した場合、10~200℃の温度の条件下10分~20時間で架橋反応が

終了する。

【0054】本発明で示された共重合体および該共重合体の架橋体は架橋高分子固体電解質として有用な前駆体となる。本発明の架橋高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。例えば本発明の架橋高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、リチウム-バナジウム複合酸化物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト置換ニッケル酸リチウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。また高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、およびMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

製造例（触媒の製造）

攪拌機、温度計および蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10gおよびトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

【0056】ポリエーテル共重合体の元素分析、ヨウ素価および¹H NMRスペクトルにより得たモノマー換算組成分析の結果を第1表および第2表に示す。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は（株）島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工（株）製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806MおよびKD-803、および溶媒DMFを用いて60℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100～80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率σの測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は25℃に於いてフィルムを180度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

【0057】実施例1

内容量1Lのガラス製4つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の製造例で得られた縮合物質

300mgと水分10ppm以下に調整したアリルグリシジルエーテル11gとエピクロロヒドリン81gおよび溶媒としてn-ヘキサン500gを仕込み、エチレンオキシド100gはエピクロロヒドリンの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応を20℃で20時間行なった。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下40℃で24時間、更に減圧下45℃で10時間乾燥してポリマー185gを得た。この共重合体のガラス転移温度は-32℃、重量平均分子量は130万、融解熱量は29J/gであった。エピクロロヒドリンの成分は塩素の元素分析、アリルグリシジルエーテルの成分はヨウ素価の測定により求めた。この重合体のモノマー換算組成分析結果は第1表のとおりである。

【0058】得られた共重合体1g、および架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをアセトニトリル5mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、窒素雰囲気下150℃、3hr加熱してフィルムを得た。本フィルムの導電率および柔軟性についての測定結果を第1表に示す。

【0059】実施例2

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行なった。得られたポリエーテル共重合体1g、トリエチレングリコールジメタクリレート0.05g、架橋剤ベンゾイルオキサイド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドを混合した後、窒素雰囲気下100℃、3hr加熱してフィルムを得た。本フィルムの導電率および柔軟性についての測定結果を第1表に示す。

【0060】実施例3

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行なった。得られたポリエーテル共重合体1g、トリエチレングリコールジアクリレート0.05g、増感剤2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.02gをアセトニトリル5mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線(30mW/cm², 360nm)を50℃で10分間照射してフィルムを得た。本フィルムの導電率および柔軟性についての測定結果を第1表に示す。

【0061】実施例4

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体1g、触媒ジブチルスズジラウレート5mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、水10μlを加えて15分間攪拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、60℃で10時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体に過塩素酸リチウム100mgを含むテトラヒドロフラン溶液5mlを20時間で含浸させた後、170℃、80Kgw/cm²で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率および柔軟性についての測定結果を第1表に示す。

【0062】実施例5

第1表に示すモノマーを用いて実施例1と同様の触媒お

第1表 共重合体および高分子固体電解質

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
仕込みモノマー (モル%)					
エチレンオキシド	70	80	85	90	65
エピクロロヒドリン	27	19	13	9.97	28
アリルグリシジルエーテル	3	1			
メタクリル酸グリシジル			2		
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				0.03	
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-					7
2'-メチルプロピルエーテル					
生成共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	72	81	87	92.3	67
エピクロロヒドリン	25	18	11	7.67	26
アリルグリシジルエーテル	3	1			
メタクリル酸グリシジル			2		
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				0.03	
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-					7
2'-メチルプロピルエーテル					
共重合体の重量平均分子量	130万	190万	210万	352万	76万
共重合体のガラス転移温度 (℃)	-32	-53	-54	-55	-51
共重合体の融解熱量 (J/g)	29	32	35	49	19
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm) 30℃	2.2X10 ⁻⁶	3.1X10 ⁻⁶	1.8X10 ⁻⁶	8.7X10 ⁻⁶	1.5X10 ⁻⁶

【0064】比較例1~4

実施例1と同様の方法で、第2表に示すポリエーテル共重合体を得た。比較例1および2は、架橋剤を無添加にした以外は実施例1と同様の方法でフィルムの成形を行った。比較例3は実施例1と同様の方法でフィルム成形

第2表 共重合体および高分子固体電解質

	比 較 例			
	1	2	3	4
生成共重合体の組成 (モル%)				
エチレンオキシド	10	100	50	30
エピクロロヒドリン	90		48	69.9
アリルグリシジルエーテル			2	
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				0.1
共重合体の重量平均分子量	59万	420万	92万	66万
共重合体のガラス転移温度 (℃)	-27	-57	-46	-38
共重合体の融解熱量 (J/g)	57	179	5	28
固体電解質フィルムの柔軟性	折損する	折損する	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm) 30℃	5.7X10 ⁻⁶	1.1X10 ⁻⁷	2.3X10 ⁻⁷	3.2X10 ⁻⁶

【0066】本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性および機械的

および操作により共重合を行った。得られたポリエーテル共重合体1g、および無水マレイン酸150mgをアセトニトリル10mlに溶解し、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)/(共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、150℃、20Kgw/cm²で1時間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率および柔軟性についての測定結果を第1表に示す。

【0063】

【表1】

を行った。比較例4は実施例4と同様の方法でフィルム成形を行った。得られた結果を第2表に示す。

【0065】

【表2】

性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

【0067】実施例6

1) 正極の作製

LiCoO₂ 粉末 10 g、グラファイト (KS-15) 7.5 g、実施例 1 によって得られた共重合体 7.5 g、ジクミルパーオキサイド 0.025 g、LiBF₄ 0.65 g、アセトニトリル 50 ml をディスパーを用いて攪拌下で混合してペーストを造った。このペーストをアルミ箔上に塗布後乾燥を行い、アルミ箔上に正極物質を付着させた。次いで窒素置換した温度 150℃ の乾燥機内で 3 時間加熱することによって架橋させた。

【0068】 2) 電池の組立

Li 箔 (直径 16mm、厚さ 80 μm) に実施例 1 または 2 で作製した高分子固体電解質膜、さらに上記正極を張り合わせて電池を組立てた。これらの作業は全て乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

3) 充放電試験

温度 50℃、電流密度 0.1 mA²/cm で 4.2 V まで充電し、3.0 V まで放電を行った。実施例 1 および 2 の電解質膜の両方で活物質である LiCoO₂ 1g 当たり 130 mAh の放電容量を得た。

【0069】

【発明の効果】本発明の架橋高分子固体電解質は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。

したがって固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用、およびプラスチックの帯電防止剤としての応用が期待される。

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 3 月 18 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】式 (I I I-b-1-1) で表されるモノマーには、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋に適するモノマーは、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ケイ酸グリシジルが特に好ましい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】本発明において用いられる電解質塩化合物としては、本発明のポリエーテル共重合体または該共重合体の架橋体に可溶のものならば何でもよいが、以下に挙げるものが好ましい。即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、およびグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、X¹SO₃⁻、[(X¹SO₂)(X²SO₂)N]⁻、[(X¹SO₂)(X²SO₂)(X³SO₂)C]⁻、および[(X¹SO₂)(X²SO₂)YC]⁻から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、X¹、X²、X³、および Y は電子吸引性基である。更に好ましくは X¹、X²、および X³ は各々独立して炭素数が 1 から 6 迄のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアリアル基であり、Y はニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシ基、またはシアノ基である。X¹、X²、および X³ は各々同一であっても、異なってもよい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I		
H O 1 G	9/025	H O 1 M	6/18	E
	9/028		10/40	B
H O 1 M	6/18	H O 1 G	9/00	3 0 1 G
	10/40		9/02	3 3 1 H

(72) 発明者 中村 誠司
兵庫県尼崎市大高洲町 9 番地 ダイソー株
式会社内